

22.12.2004

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日                      2 0 0 3 年 1 2 月 2 2 日  
Date of Application:

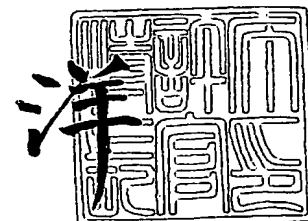
出 願 番 号                      特 願 2 0 0 3 - 4 2 4 9 9 4  
Application Number:  
[ST. 10/C]:                      [ J P 2 0 0 3 - 4 2 4 9 9 4 ]

出      願      人                      キヤノン株式会社  
Applicant(s):

2 0 0 5 年    2 月    3 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小 川



【書類名】 特許願  
【整理番号】 259785  
【提出日】 平成15年12月22日  
【あて先】 特許庁長官 殿  
【国際特許分類】 G01N 5/00  
【発明者】  
    【住所又は居所】 東京都大田区下丸子 3 丁目 3 0 番 2 号キヤノン株式会社内  
    【氏名】 小松 学  
【発明者】  
    【住所又は居所】 東京都大田区下丸子 3 丁目 3 0 番 2 号キヤノン株式会社内  
    【氏名】 橋本 浩行  
【特許出願人】  
    【識別番号】 000001007  
    【住所又は居所】 東京都大田区下丸子 3 丁目 3 0 番 2 号  
    【氏名又は名称】 キヤノン株式会社  
    【代表者】 御手洗 富士夫  
【代理人】  
    【識別番号】 100090538  
    【住所又は居所】 東京都大田区下丸子 3 丁目 3 0 番 2 号キヤノン株式会社内  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 西山 恵三  
    【電話番号】 03-3758-2111  
【選任した代理人】  
    【識別番号】 100096965  
    【住所又は居所】 東京都大田区下丸子 3 丁目 3 0 番 2 号キヤノン株式会社内  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 内尾 裕一  
    【電話番号】 03-3758-2111  
【手数料の表示】  
    【予納台帳番号】 011224  
    【納付金額】 21,000円  
【提出物件の目録】  
    【物件名】 特許請求の範囲 1  
    【物件名】 明細書 1  
    【物件名】 図面 1  
    【物件名】 要約書 1  
    【包括委任状番号】 9908388

**【書類名】 特許請求の範囲****【請求項 1】**

基板と、前記基板の複数箇所に固定された二種類以上の化学物質とを備え、前記化学物質の定量分析に使用するための検定試料であって、前記箇所の各々に固定された前記化学物質の量はそれぞれの前記化学物質に対応した所定の単位存在量の整数倍であることを特徴とする検定試料。

**【請求項 2】**

前記二種類の化学物質を A と B、それぞれの前記単位存在量を a、b としたとき、前記複数箇所に固定された、それぞれの箇所における前記化学物質の存在量が下記の (1) 式で表されることを特徴とする請求項 1 に記載の検定試料。

$$a \times m + b \times n \quad (1)$$

(式中の m と n は、0 以上の整数を示す。ただし、m と n がともに 0 の場合を除く。)

**【請求項 3】**

前記化学物質が、以下に示すものの中から選ばれる物質であって、かつ、互いに異なる物質であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の検定試料。

- (1) 直径 1  $\mu$  m 以下の金属微粒子
- (2) 直径 1  $\mu$  m 以下の金属化合物からなる微粒子
- (3) 直径 1  $\mu$  m 以下の半導体材料からなる微粒子
- (4) 数平均分子量が 1000 以下の有機化合物
- (5) 金属イオン
- (6) 金属錯体
- (7) ハロゲンイオン
- (8) 常温、常圧において、水または有機溶媒に 1 p p b 以上溶解する物質

**【請求項 4】**

前記化学物質を固定した領域における最も長い対角線の長さが 300  $\mu$  m 以下であることを特徴とする請求項 1～3 のいずれかに記載の検定試料。

**【請求項 5】**

前記化学物質が前記基板上にマトリクス状に配置されていることを特徴とする請求項 1～4 のいずれかに記載の検定試料。

**【請求項 6】**

二種類以上の化学物質が基板上の複数箇所に固定された検定試料の製造方法であって、前記化学物質を含有する溶液を液滴として前記基板に付与し、前記基板に前記化学物質を固定することを特徴とする検定試料の製造方法。

**【請求項 7】**

前記の二種類以上の化学物質を、それぞれ独立して含有する溶液を用い、該溶液をそれぞれ別の吐出口から吐出させることを特徴とする請求項 6 に記載の検定試料の製造方法。

**【請求項 8】**

各固定箇所における前記化学物質の存在量および／または二種類以上の化学物質の混合比を前記液滴の重ね打ちにより調整することを特徴とする請求項 7 に記載の検定試料の製造方法。

**【請求項 9】**

前記溶液が、誘導結合プラズマ質量分析法 (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry、以下 ICP-MS と略す) による分析を用いて、前記検定試料が定量分析の標準試料に供されることを特徴とする請求項 1～5 のいずれかに記載の検定試料。

**【請求項 10】**

前記定量分析が、飛行時間型二次イオン質量分析、蛍光 X 線分析、赤外分光光度計、紫外分光光度計、ラマン分光光度計、電気伝導度分析のいずれかを 1 つ含むことを特徴とする光学応答分析であることを特徴とする請求項 9 に記載の検定試料。

## 【書類名】明細書

## 【発明の名称】検定試料およびその製造方法

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、二種類以上の化学物質が基板上の複数箇所に固定された検定試料、およびその製造方法に関し、特に、定量分析の標準試料に供される検定試料、およびインクジェット法を用いて該検定試料を製造する方法に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

近年の成膜技術の進展により、多くの材料およびデバイスが厚さ $1\mu\text{m}$ 以下の薄膜を主体として構成されるようになりつつある。さらに最近では、高速かつ微細な薄膜作成技術が開発され、電子デバイスやバイオチップといった微細でかつ高機能性が要求される部品においても、複数の機能性膜を基板上に保持することにより作成されるようになってきた。

## 【0003】

この高機能性薄膜部品の増大により、その解析および評価として、より精密かつ微細な手法の開発が進められている。これらの手法は基本的に、

(1) 薄膜の機能測定法として、電気伝導度、硬度、光学的機能、X線反応、イオン反応、などを薄膜より直接的に測定する方法

(2) 薄膜の成分分析法として、ガスクロマトグラフィー、高速液クロマトグラフィー、ICP-MS分析法などといった薄膜の成分を抽出することによる間接的な分析方法との組み合わせにより行われてきた。特に、薄膜の機能には緻密な成分比が影響するため、正確で精密な成分分析は必要不可欠である。また、薄膜は膜の厚さが非常に薄いため、薄膜が形成されている基板も薄膜の機能を左右する。そのため、膜の質や全体量が変化することによっても、薄膜の機能が影響を受けるといった問題もある。

## 【0004】

上記の理由から、薄膜の機能と成分比の関係を詳細に意味付ける方法として、薄膜の成分を含有する溶液を複数種用意し、それらを複数の成分比を持つように混合したのち、基板上に塗付し目的に近い状態の薄膜を形成し、それを(1)に挙げたような直接的な測定を行うことにより、その信号強度を基準としての濃度成分比の検量線を構築する方法が多く用いられている。

## 【0005】

精度の高い検定試料を作るためには、基準になる濃度成分比が正確であることだけでなく、可能な限り薄膜中において各成分が均一に分布していることが望ましい。下記に挙げた非特許文献1には、薄膜中の成分比を均一に分布させるため、スピンコート法により薄膜を形成し、飛行時間型2次イオン質量分析計(以降、TOF-SIMS)での分析結果を評価する技術が開示されている。

## 【0006】

他の分析例として、エネルギー分散型蛍光X線分析では、Naより重い元素の蛍光X線は同時に測定可能であり、これらの蛍光X線強度は1次近似として各元素の濃度に比例するが、吸収および二次励起効果により共存元素である成分比の影響を大きく受ける。そのため、蛍光X線分析においても、膜成分の定量や機能評価において、実際の成分混合比をコントロールした標準試料の作成が重要となる。

## 【0007】

特許文献1には、蛍光X線測定での定量において、計算手段を用いて成分混合比の影響を評価する技術が開示されている。

【特許文献1】特表平05-240808号公報

【非特許文献1】P. Lazzeri et al., Surface and Interface Analysis; Vol. 29, 798 (2000)

## 【発明の開示】

**【発明が解決しようとする課題】****【0008】**

しかし、非特許文献1の手法では、1つの薄膜の面積は数mmと大きくなる。近年使用されているデバイス類のひとつの面積が数十 $\mu\text{m}$ 程度となりつつあるのと較べると、その差が100倍近くあるため、数 $\mu\text{m}$ の素子中に見られる各成分の局所的な凝集や混合状態などに異なりが生じる。加えて、分析の見地から考えても大きなサイズは不利である。例えば、TOF-SIMSでは1度に測定される領域は数百 $\mu\text{m}$ と小さく、大きなサイズで形成された塗付膜では、各領域での面内分布は十分に均一とは言えない。さらに、大きなサンプルは一度に測定することが出来ないため、通常は、順次、測定チャンバー内へ導入されて測定されるが、その間に、空気中よりの水分や不純物の付着、または、試料成分の蒸発などにより成分比に異なりが生じる可能性がある。

**【0009】**

また、特許文献1に記載の方法では、成分比に対応しての蛍光X線強度変化が必ずしも直線的でないため、実際には緻密な計算を行うのは難しい。また、膜の成分数に相当する試料を作成しての測定を行う必要があるため、結局は精度の高い定量用試料を必要とする。

**【0010】**

以上の理由により、イオン分析、蛍光X線分析などの多くの分析手法において、微細で、緻密な成分混合比コントロールを行った標準試料の作成が必要とされてきた。

**【課題を解決するための手段】****【0011】**

本発明者らは、上記の課題について鋭意検討した結果、本発明に至った。

**【0012】**

すなわち、本発明の検定試料は、基板と、前記基板の複数箇所に固定された二種類以上の化学物質とを備え、前記化学物質の定量分析に使用するための検定試料であって、前記箇所の各々に固定された前記化学物質の量はそれぞれの前記化学物質に対応した所定の単位存在量の整数倍であることを特徴とする。

**【0013】**

また、二種類以上の化学物質が基板上の複数箇所に固定された検定試料の製造方法であって、

前記化学物質を含有する溶液を液滴として前記基板に付与し、前記基板に前記化学物質を固定することを特徴とする。

**【発明の効果】****【0014】**

本発明の定量試料では、薄膜において、微細な構成成分比の変化、および、不純物の混入などの影響について、実際に混成成分比を変化させた薄膜類似の定量試料を自由な基板上の微小な領域内に迅速に形成することにより、精密な定量を行うことが可能である。また、実施例1に示したように、不純物混入程度の成分比のわずかな違いにより信号強度が変化するような測定においても有効性のある検量線に対応させることが可能である。

**【発明を実施するための最良の形態】****【0015】**

以下に、本発明をより詳細に説明する。

**【0016】**

本発明は、薄膜の機能が、膜の緻密な成分比、膜の厚さ、基板の種類などにより大きく左右される事を正確に評価するための精度の高い検量試料作成を特徴としている。

**【0017】**

特に、イオン化のメカニズムにおいては、上記試料状態が大きく信号強度に影響するため、目的とする薄膜機能における試料状態の影響度合いを調べるためには、本発明での検量試料製造手法を必要とする。

**【0018】**

上記検定試料の形状として、上記二種類以上の化学物質を基板上に複数箇所マトリクス状に配置固定した領域における最も長い対角線の長さが $300\mu\text{m}$ 以下または $100\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。

**【0019】**

本発明において、インクジェット法を用いて化学物質溶液を基板上に付与した検定試料は、必要なら付与後の基板を熱処理してもよい。インクジェットによる重ね打ちは、特開平4-361055と同様の駆動方式を採用することができる。

**【0020】**

そのとき、前記液滴の容積が $50\text{pl}$ 以下であり、前記の二種類以上の化学物質を、それぞれ独立して含有する溶液を用い、該溶液をそれぞれ別の吐出口から吐出させ、さらに、各固定個所における該化学物質の存在量および／または二種類以上の化学物質の混合比を前記液滴の重ね打ちにより調整することを特徴とする検定試料の製造方法。

**【0021】**

インクジェット法を用いるため、前記溶液が、水、有機溶媒、または両者の混合物のいずれかであることを特徴とし、誘導結合プラズマ質量分析法（Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry、以下ICP-MSと略す）による分析を用いて、前記検定試料が定量分析の標準試料に供される。

**【0022】**

前記定量分析が飛行時間型二次イオン質量分析（以降、TOF-SIMS）であり、一次イオンのドーズ量を、 $1 \times 10^{14} / \text{cm}^2$ 以下の一定値とし、一定の面積から放出される特定の二次イオンの積分強度（カウント数）を利用することができる。

**【0023】**

前記定量分析が蛍光X線分析である場合は、照射領域からの特定反射ピークの積分強度（カウント数）を利用することができる。

**【0024】**

そのほかの定量分析がとして光学応答分析を用いる場合は、光の照射領域からの光応答信号の積分強度（カウント数）を利用することができる。

**【0025】**

前記定量分析として電気伝導度分析を用いる場合は、特定の領域における電気伝導度を利用することができる。

**【0026】**

前記の高精度な検量試料作製の要件を満たすため、本発明の検定試料は、バブルジェット（登録商標）法に代表されるインクジェット法を用いて作製されることが好ましい。

**【0027】**

本発明において、対象とする化学物質は、上記にあるように金属、有機物などにより構成された物質であるが、このうち水溶性金属錯体を用いて当該物質を基板表面に付与する場合は、例えば特開2000-251665に記載された材料をそのまま使用することができる。この場合はバブルジェット（登録商標）方式を用いることが好ましい。

**【0028】**

本発明において、前記検定用化学物質を基板上に固定するため、必要ならあらかじめ基板表面に処理を施してもよい。例えば、特開平11-187900に記載された方法を利用することもできる。この場合は、当該化学物質がSH基を有する有機物質であることが好ましい。

**【0029】**

以下に、実施例を挙げて、本発明をより具体的に説明する。以下に示す具体例は、本発明にかかる最良の実施形態の一例ではあるが、本発明はかかる具体的形態に限定されるものではない。

**【実施例1】****【0030】**

ナトリウム（Na）、カリウム（K）添加リン酸アンモニウム（ $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ —正

式名称: リン酸 2 水素アンモニウム) 定量試料の作製。

【0031】

(1) 基板洗浄

10 mm×12 mm×1 mmのシリコン基板(高抵抗p型・市販品)を高純度アセトン、エタノール、および、超純水にそれぞれ浸し、各10分間超音波洗浄処理を行った。

【0032】

(2) 成分混合水溶液調整

ICP-MS用標準水溶液(SPEX社)のP(10.1%)、Na(10.1%)、K(5.0%)混合試料を、それぞれ純水で0.1 μMに希釈し、標準試料作成用水溶液を作製した。

【0033】

(3) インクジェット法による定量試料の印字

サーマルジェット法的一种であるバブルジェット(登録商標)法を用いたバブルジェット(登録商標)プリンターBJF-950(キヤノン)用のプリンターヘッドのタンク部に、前記標準水溶液を数100 μl注入し、(1)に記述のシリコンウェハ表面にスポッティングした。なお、スポッティング時の吐出量は4 pl/dropletで、スポッティングの範囲は、基板上の20 mm×30 mmの範囲に、200 dpi、すなわち、127 μmのピッチで吐出した。この条件では、マトリックス(157行236列)状にスポッティングされたドットの直径は約50 μmであった。また、スポッティングには重ね打ちの手法を取り入れ、図1に示すように、各スポット内に存在するリン(P)に対する、NaまたはKの混合量が、

$$a \times m + b \times n \quad (1)$$

(a=Pの1吐出液中に含まれる量、b=NaまたはKの1吐出液滴に含まれる量、mとnは、0以上の整数を示す。ただし、mとnがともに0の場合を除く。)となるように、スポッティングを行った。なお、複数の濃度溶液の使用と、スポットの重ね打ちにより、ほぼ任意の存在比を持つドットを形成することが可能である。

【0034】

(4) TOF-SIMS測定

図1に示した濃度基準試料を、飛行時間型二次イオン質量分析装置(TOF-SIMS IV:ION-TOF社)の分析室に搬送し、表1の条件で1次イオンの注入ドーズ量が $1 \times 10^{12}$  atoms/cm<sup>2</sup>になるまで照射して、その間に検出される2次イオンのP<sup>-</sup>の強度を積算して、Na、Kの混合比度合いによる、それぞれの累積強度を求めた。

【0035】

図2に、Na、Kのそれぞれで、4行目(n=3)、5行目(n=4)、6行目(n=5)のドットで測定された、Pイオンの二次イオン強度の平均値と、Pの存在量との関係を示した。各ドットにおけるPイオンの2次イオン強度は、Na、Kの混入量の違いにより、わずかながら増加することが示された。

【実施例2】

【0036】

ペプチド(インスリン-A鎖:質量数2531 amu)、フラレン分子(カーボン60:質量数720 amu)混合定量試料の作製。

【0037】

代表的なタンパク質酵素として知られるインスリンの水溶液と、新機能材料として注目されているカーボン60の有機溶媒溶液を用意し、[実施例1]と同様に、インクジェット法を用いて、それぞれの存在量を変化させたドットを作成し、TOF-SIMSでの2次イオン強度評価をおこなった。

【0038】

(1) 試料作成

実施例1と同様に、インスリンとカーボン60の紛体原料を水とトルエンにそれぞれ溶

解させ、インスリンA水溶液 ( $1.7 \times 10^{-1} \text{ mol/l}$ ) と、カーボン60トルエン溶液 ( $8.3 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$ ) を作製し、バブルジェット (登録商標) プリンターによりシリコンウェハ表面にスポッティングを行った。図1左半分に示めされるように、各スポット内に存在するインスリンAに対する、カーボン60の混合量が、

$$a \times m + b \times n \quad (1)$$

( $a$  = インスリンA分子の1吐出液中に含まれる量、 $b$  = カーボン60分子の1吐出液滴に含まれる量、 $m$  と  $n$  は、0以上の整数を示す。ただし、 $m$  と  $n$  がともに0の場合を除く。)

となるように、重ね打ちによるスポッティングを行った。

【0039】

(2) TOF-SIMS測定

実施例1と同様に、図1に示した濃度基準試料のTOF-SIMS測定を行い、2次イオンとして、インスリンA由来のフラグメントイオン (質量数:  $977 \text{ amu}$ ) と、カーボン60イオン (質量数:  $720 \text{ amu}$ ) の強度を積算して、それぞれの存在量度合いによる、累積強度を求めた。

【0040】

ここで、インスリンA分子はその質量が大きいため、親分子イオンの直接的な検出はなく、上記に挙げた質量数  $977 \text{ amu}$  のフラグメントイオンが最大のイオンであった。

【0041】

図3に、インスリンのフラグメント、カーボン60のそれぞれで、対角線上 ( $m = n = 1, 2, 3, \dots$ ) に位置するドットで測定された二次イオン強度の平均値と、各物質の存在量との関係を示した。これにより、各物質の存在量における同物質の2次イオン強度は、ほぼ比例直線関係で増大することが示された。

【0042】

【表1】

表1: TOF-SIMSの測定条件

1次イオン		2次イオン	
イオン種	$\text{Ga}^+$	イオン種	$\text{C}^+$
加速電圧	$25 \text{ kV}$	測定領域	$300 \times 300 \mu\text{m}^2$
パルス	$10 \text{ kHz}$	積算回数	32回

【図面の簡単な説明】

【0043】

【図1】本発明にかかわる定量試料について、その構成配置を示す平面配置を模式的に示す図である。

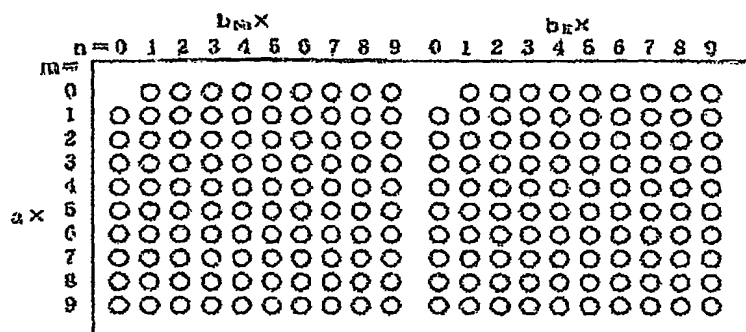
【図2】実施例1の定量試料について、測定される2次イオン強度とドット当たりの物質存在量の関係を示すグラフである。

【図3】実施例2の定量試料について、測定される2次イオン強度とドット当たりの物質存在量の関係を示すグラフである。



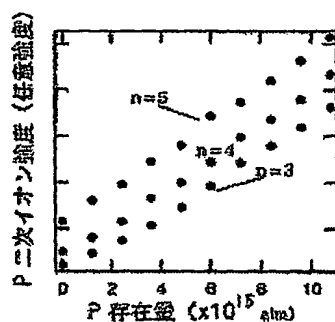
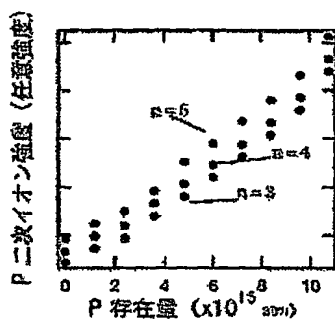
【書類名】 図面

【図 1】

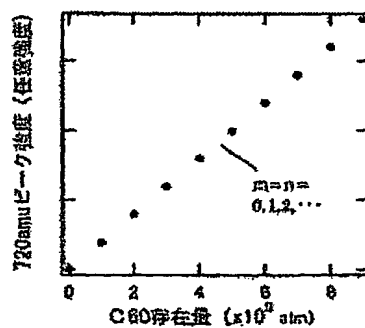
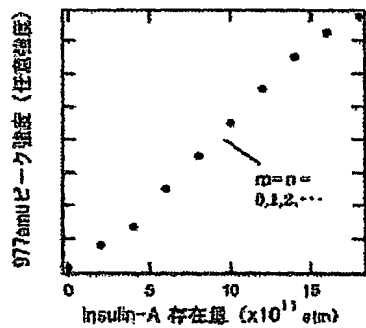


$a$ : P 単位存在数  
 $b$ : Na, K 単位存在数  
 $m, n$ : 重ね打ち回数

【図 2】



【図 3】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 薄膜の定量分析における精度の高い検定試料を得ること。

【解決手段】 二種類以上の化学物質を基板に固定した検定試料で、基板の複数箇所にそれぞれの前記化学物質に対応した所定の単位存在量の整数倍である量の化学物質を固定されている。

【選択図】 図 1

特願 2 0 0 3 - 4 2 4 9 9 4

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 1 0 0 7 ]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 3 0 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都大田区下丸子 3 丁目 3 0 番 2 号

氏 名

キヤノン株式会社

# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP04/019716

International filing date: 22 December 2004 (22.12.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP  
Number: 2003-424994  
Filing date: 22 December 2003 (22.12.2003)

Date of receipt at the International Bureau: 17 February 2005 (17.02.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse